

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-138740

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-313930

(71)Applicant : FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 10.11.1994

(72)Inventor : NAKANO KENJI
YAMAMOTO MASAHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the safety and the battery characteristic of a lithium secondary battery by using the mixed solvent, of 4-trifluoromethyl-1,-3-dioxolan-2- on, and a mixture wherein dimethylcarbonate is added to diethylcarbonate, for the solvent of the organic electrolyte of a lithium secondary battery.

CONSTITUTION: The mixed solvent of a solvent: containing at least 4- trifluoromethyl-1 and 3-dioxolan-2-on as a first solvent composed of annular ester, and a solvent: wherein at least one kind of diethylcarbonate and methyl ethyl carbonate is added to dimethyl carbonate as a second solvent composed of chainlike ester, is used for the solvent of the organic electrolyte of a lithium secondary battery. The volume ratios of the first and the second solvents occupied in a whole solvent are to be 35-55% and 45-65% respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-138740

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-313930

(22) 出願日 平成6年(1994)11月10日

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
1号

(72) 発明者 中野 憲二

福島県いわき市常磐下船尾町抗出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(72) 発明者 山本 真裕

福島県いわき市常磐下船尾町抗出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 電池特性に優れ、且つ安全なリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウム二次電池の電解液の溶媒を、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンとジメチルカーボネートの混合溶媒に更にジエチルカーボネート又はメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか1種を含む混合溶媒で構成した。

【効果】 電池特性に優れ、且つ自己消火性のある安全性の高いリチウム二次電池を得ることができると共に、低温での放電特性が優れる等の効果がある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属リチウム、リチウム合金及び電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を活物質とする負極と、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出できる物質の 1 種又は 2 種以上を活物質とする正極と、有機電解液とからなり、該有機電解液が、環状エステル of the 1 種又は 2 種以上からなる第 1 溶媒と鎖状エステルの 1 種又は 2 種以上からなる第 2 溶媒とを少なくとも有する混合溶媒に、1 種又は 2 種以上のリチウム塩を有する溶質を溶解したものであり、該第 1 溶媒は 4-トリフルオロメチル 1, 3-ジオキソラン-2-オンを少なくとも有し、該第 2 溶媒はジメチルカーボネートを少なくとも有するリチウム二次電池において、該第 2 溶媒としてジメチルカーボネートにジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか 1 種を混合したものを少なくとも有し、全溶媒中に占める第 1 溶媒の体積比は 35~55%、第 2 溶媒の体積比は 45~65% であり、且つ、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンの全溶媒中に占める体積比は 35~55% であり、ジメチルカーボネートの第 2 溶媒中に占める体積比は 40~80%、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも 1 種が第 2 溶媒中に占める体積比は 20~60% であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は負極活物質に金属リチウム、リチウム合金或いは電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料等を用いてなるリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス分野の急速な進展により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される再充電可能な高エネルギー密度二次電池の要求が強まっている。

【0003】従来これらの電子機器に搭載される二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池が挙げられるが、更に高いエネルギー密度を有するものが要求されており、最近、金属リチウムやリチウム合金或いは電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を負極活物質に用い、これを正極と組み合わせたリチウム二次電池が研究、開発され、一部実用化されている。この種の電池は電池電圧が高く、前記従来の電池に比し、重量及び体積あたりのエネルギー密度が大きく、今後最も期待される二次電池である。

【0004】この電池の構成は、金属リチウム、リチウム合金、又は電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料からなる群より選択される 1 種又は 2 種

以上を活物質とする負極と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質の 1 種又は 2 種以上を活物質とする正極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液からなり、その有機電解液の溶媒や溶質には種々のものが検討されており、溶媒として塩素又はフッ素で置換したプロピレンカーボネートを用い、溶質に過塩素酸リチウム (LiClO₄) やリチウムヘキサフルオロアルシネート (LiAsF₆) を用いたもの (特開昭 62-290071 号) や、更に溶媒に鎖状カーボネートと環状カーボネートの混合溶媒を用いたもの (特開平 4-162370 号) が知られている。

【0005】

【発明が決してしようとする課題】しかしながら、リチウム二次電池は電解液に有機溶液を用いていることから、従来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池の様に電解液として水溶液を用いるものに比べ、可燃性が高く安全性の向上が要望されている。

【0006】これら安全性の向上を目論だものとしては、ジメトキシエタン等とスルホランを混合した溶媒に、溶質として LiPF₆ や LiBF₄ を用いたもの (特開昭 64-14879 号) が公知であるが、充放電を繰り返す二次電池としては、使用される溶媒の安定性に欠き電池特性が劣る等の問題があった。

【0007】種々の検討の結果、電池特性の向上及び安全性向上の為に、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンとジメチルカーボネートを混合した有機溶媒を使用すると良いことが判った。

【0008】しかし、このものは低温での電池特性が悪いと言う問題点がある。

【0009】本発明は上記従来の問題点を解決し、安全性が高く且つ低温でも優れた電池特性を有するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

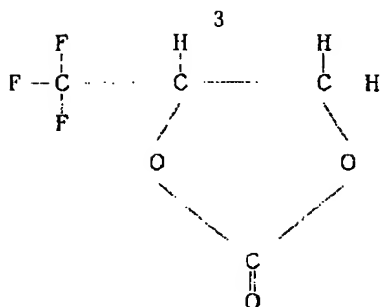
【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は有機電解液に溶媒として、環状エステルからなる第 1 溶媒として 4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンを少なくとも用い、鎖状エステルからなる第 2 溶媒としてジメチルカーボネートに、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか 1 種を加えたものを少なくとも用い、これら第 1 溶媒と第 2 溶媒を混合したことを特徴とするものである。

【0011】4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンは化 1 に示される構造式を有するものである。

【0012】

【化 1】



【0013】第1溶媒である環状エステルとしては、他にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等があり、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンは単独もしくはこれらと混合して用いることができる。

【0014】又、第2溶媒である鎖状エステルとしては、他にプロピルメチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、プロピルエチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、プロピルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等があり、ジメチルカーボネートにジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートの少なくとも何れか1種以上を混合したものもしくは更に上記他の鎖状エステルを混合して用いることができる。

【0015】そして、全溶媒中に占める第1溶媒の体積比は35～55%、第2溶媒の体積比は45～65%で、しかも、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンの全溶媒中に占める体積比は35～55%で、且つ第2溶媒中に占めるジメチルカーボネートの体積比は40～80%であり、ジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートは2種の合計で20～60%であることが必要である。

【0016】更に、用いられるリチウム塩としては、有機溶媒中で解離し、リチウムイオンを供給するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩がある。そしてフッ素を含有したリチウム塩の方が安全性の面で好ましく、特に LiPF_6 は導電率が高いことから、 LiPF_6 単独或いは LiPF_6 を主成分として他のリチウム塩との混合リチウム塩を用いることが好ましい。

【0017】又、正極活物質には例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有複合酸化物、 TiO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 TiS_2 、 MoS_2 等のカルコゲン化合物等が用いられ、放電電圧が高く、電気化学的安定性の高い LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等の $\alpha\text{-NaCrO}_2$ 構造を有するリチウム化合物や LiMn_2O_4 等が好ましい。

【0018】

【作用】ハロゲン系有機溶媒は不燃剤、或いは難燃剤として一般に知られており、従って、使用される電解液に、フッ素原子を持つ溶媒を使用することで難燃性を持ち自己消化性を持つものと考えられる。しかし、リチウム二次電池の電解液溶媒として4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オジの単独では粘度が高く、極めて小さい電流での充放電はできるも、比較的大きな電流での充放電では、所定の容量が得られず、低粘度の溶媒と混合して、その粘度を調整することが必要である。そして低粘度溶媒として鎖状エステルを種々混合して自己消化性を確認したところ、作用は明らかではないが、ジメチルカーボネートを混合した場合に自己消化性を示すことを見出した。このような作用は少なくとも1個の水素をフッ素で置換したプロピレンカーボネートの構造を有する他の溶媒に於いても見込めるものであるが、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた場合は、特に電池特性が優れていることを見出した。これは、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンはメチル基の水素が全てフッ素置換されており、この部分からの電子供与性が小さく、電気化学的安定が高く、その結果、充放電時の分解が抑制でき、電池特性が特に優れるものと思われる。

【0019】しかし、このものは実験の結果、低温での電池特性が悪いことが判明した。この原因は4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンの誘電率がプロピレンカーボネートに比し若干低下して電解液の導電率が減少するが、低温においてこの導電率の低下が顕在化するものと考えられる。

【0020】従って、低温でも比較的導電率の高い溶媒を補えば低温での特性を改善し得ると考え種々検討した結果、メチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートの添加により特性を改善できることを見出したものである。

【0021】更に、それぞれ好ましい溶媒の量を検討すべく種々の実験を繰り返した結果、第1溶媒として4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンは、全溶媒中のその体積比で35～55%が必要である。35%未満では自己消化性が低下し、55%を越えた場合は内部抵抗が増加し電池特性が低下する。

【0022】又、第1溶媒として、更に他の環状エステルを混合して使用しても良い。この環状エステルは高誘

電率溶媒であり、溶質であるリチウム塩を解離する機能を有するものであるが、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを含む第1溶媒の量は、全溶媒中の体積比で35～55%の範囲である。35%未満の量はリチウム塩を1分に解離させることができず、内部抵抗を増大させ十分な容量を取り出し難くなり、55%を越えた場合は粘度が高くなり、リチウムイオンの移動度が低下し、内部抵抗を増大させてしまう。

【0023】一方、ジメチルカーボネートを含む鎖状エステルからなる第2溶媒は、電気化学的安定性の高い低粘度溶媒であり、粘度の高い第1溶媒の粘度を低減させ導電率を大きくするために必要なものであるが、誘電率が低く、リチウム塩を解離する機能が低い溶媒であり、その量は45～65%である必要がある。45%未満の場合は、減粘効果が十分得られず、65%を越える場合は上記第1溶媒の4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの量を35%未満に減らすことになるとともに、リチウム塩の解離度を低下さ、内部抵抗の増加をもたらす為である。

【0024】更に、第2溶媒中のジメチルカーボネートの量は、該第2溶媒中の体積比で40～80%、メチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートの少なくとも1種が第2溶媒中に占める体積比は20～60%であることが必要である。ジメチルカーボネートの量が40%未満の場合は自己消化性がなく、又メチルエチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートの合計量が20%未満である場合は低温での電池特性の向上に対し十分効果が得られない。

【0025】

【試験例】本発明の電池に使用される電解液の自己消化性を確認するために次に試験をした。

【0026】リチウム塩としてLiPF₆を用い、これを表1及び表2に記載される各種混合溶媒に溶解してリチウム塩濃度が1mol/lとなる様に電解液を調合した。混合比は溶媒の体積比を示す。

【0027】

【表1】

	7 リチウム塩		8 混合溶媒		
	リチウム塩種	濃度 mol/L	第1溶媒	第2溶媒	混合比 (体積比)
実施例A	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	35 : 26 : 39
実施例B	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC	35 : 39 : 26
実施例C	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	35 : 52 : 13
実施例D	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	45 : 22 : 33
実施例E	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	45 : 33 : 22
実施例F	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	45 : 44 : 11
実施例G	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	50 : 20 : 30
実施例H	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	50 : 30 : 20
実施例I	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	50 : 40 : 10
実施例J	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	55 : 18 : 27
実施例K	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	55 : 27 : 18
実施例L	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	55 : 36 : 9
実施例M	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC	35 : 26 : 39
実施例N	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC	50 : 30 : 20
実施例O	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC	35 : 52 : 13
実施例P	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC	35 : 26 : 20 : 19
実施例Q	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC	35 : 52 : 6 : 7
実施例R	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC	55 : 18 : 14 : 13
実施例S	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC	55 : 36 : 4 : 5
実施例T	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC+MPC	35 : 26 : 13 : 26
実施例U	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC+MPC	35 : 26 : 6 : 7 : 26
実施例V	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC+MPC	55 : 18 : 9 : 18
実施例W	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+DEC+MEC+MPC	55 : 18 : 5 : 4 : 26
実施例X	LiPF ₆	1.0	4TFMEC+EC	DMC+MEC	35 : 20 : 18 : 27
実施例Y	LiPF ₆	1.0	4TFMEC+EC	DMC+DEC+MEC	35 : 20 : 18 : 14 : 13
実施例Z	LiPF ₆	1.0	4TFMEC+EC	DMC+MEC+MPC	35 : 20 : 18 : 9 : 18
実施例AA	LiPF ₆	1.0	4TFMEC+EC	DMC+DEC+MEC+MPC	35 : 20 : 18 : 5 : 4 : 26

【0028】

【表2】

	リチウム塩		混合溶媒		
	リチウム塩種	濃度 mol/L	第1溶媒	第2溶媒	混合比 (体積比)
従来例A	LiPF ₆	1.0	EC	DMC	50 : 50
従来例B	LiPF ₆	1.0	PC	DMC	50 : 50
従来例C	LiPF ₆	1.0	EC	MEC	50 : 50
従来例D	LiPF ₆	1.0	PC	DEC	50 : 50
従来例E	LiPF ₆	1.0	EC	DME	50 : 50
比較例A	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DME	50 : 50
比較例B	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	THF	50 : 50
比較例C	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	MEC	50 : 50
比較例D	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DEC+MEC	50 : 25 : 25
比較例E	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC	50 : 50
比較例F	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MPC	50 : 30 : 20
比較例G	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	30 : 42 : 28
比較例H	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	60 : 24 : 16
比較例I	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	50 : 10 : 40
比較例J	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC	50 : 45 : 5
比較例K	LiPF ₆	1.0	4TFMEC	DMC+MEC+MPC	50 : 10 : 5 : 35
比較例L	LiPF ₆	1.0	4TFMEC+EC	DMC+MEC	35 : 25 : 24 : 16
比較例M	LiPF ₆	1.0	3F4FPC	DMC+MEC	50 : 30 : 20
比較例N	LiPF ₆	1.0	3FPC	DMC+MEC	50 : 30 : 20

【0029】尚、表1中、4TFMECは4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンを、ECはエチレンカーボネートを、PCはプロピレンカーボネートを、3F4FPCは3-フロロ-4-フロロ-プロピレンカーボネートを、3FPCは3-フロロ-プロピレンカーボネートを、DMCはジメチルカーボネートを、MECはメチルエチルカーボネートを、DECはジエチルカーボネートを、MPCはメチルプロピルカーボネート、DMEは1, 2-ジメトキシエタンを、THF

はテトラヒドロフランをそれぞれ示す。

【0030】この様に調合した電解液の自己消化性を確認する為に、各電解液を紙に含浸させ、これをバーナーの火炎に当てた後火炎を止めた時に含浸された電解液が燃え続けるか消えるかによって、自己消化性を確認した結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

11	火炎を止めた後の状態	12	火炎を止めた後の状態
実施例A	消えた	従来例A	燃え続けた
実施例B	消えた	従来例B	燃え続けた
実施例C	消えた	従来例C	燃え続けた
実施例D	消えた	従来例D	燃え続けた
実施例E	消えた	従来例E	燃え続けた
実施例F	消えた	比較例A	燃え続けた
実施例G	消えた	比較例B	燃え続けた
実施例H	消えた	比較例C	燃え続けた
実施例I	消えた	比較例D	燃え続けた
実施例J	消えた	比較例E	消えた
実施例K	消えた	比較例F	消えた
実施例L	消えた	比較例G	燃え続けた
実施例M	消えた	比較例H	消えた
実施例N	消えた	比較例I	燃え続けた
実施例O	消えた	比較例J	消えた
実施例P	消えた	比較例K	燃え続けた
実施例Q	消えた	比較例L	消えた
実施例R	消えた	比較例M	消えた
実施例S	消えた	比較例N	消えた
実施例T	消えた		
実施例U	消えた		
実施例V	消えた		
実施例W	消えた		
実施例X	消えた		
実施例Y	消えた		
実施例Z	消えた		
実施例AA	消えた		

【0032】表3からも明らかな如く、従来の電池に使用されている電解液を用いた従来例A～Eのものはバーナーの火炎を止めても燃え続けたのに対し、本発明電池

【0033】第2溶媒としてジメチルカーボネート(DMC)以外のものを用いた比較例A～Dのものは自己消化性は確認できず燃え続けた。又、DMCの量を第2溶媒中の体積比で20%の電解液を用いた比較例I、Kのものは燃え続けた。従ってDMCの量は第2溶媒中に体積比で、実施例A、D、G、J、M、P、R、及びT～Yに示す通り40%以上必要である。更に、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンの量を全溶媒中の体積比で30%とした電解液を用いた比較例Gのものも燃え続けた。従って4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンの体積は35%以上必要である。

【0034】

【実施例】正極活物質として LiCoO_2 粉末、導電剤としてグラファイト粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂、結着剤の溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン

極活物質合剤を得、これをアルミニウム箔からなる集電体の一方の片面にスロットダイコーターを用いて塗布した後、100℃のオーブンで乾燥し、溶剤を除去した後、同様の方法で他方の片面に塗布及び溶剤を除去して集電体の両面に正極活物質合剤を塗布した。これをローラープレスで圧延処理して塗布した正極活物質合剤を均一にし、真空オーブン中で熱処理して水分を除去して正極を得た。

【0035】一方、負極は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出できる炭素材料粉末とスチレン・ブタジエンゴム系樹脂及び酢酸エチルとをホモジナイザーで攪拌混合してスラリー状負極活物質合剤を得、これを銅箔からなる集電体にスロットダイコーターを用いて一方の片面に塗布した後オーブンで乾燥して溶剤を除去した。同様の操作で他方の片面に塗布及び溶剤を除去し集電体の両面に負極活物質合剤を塗布した。これを熱処理により合剤中のスチレン・ブタジエンゴム系樹脂を硬化させ、加熱ローラープレスにより圧延処理して負極活物質合剤の均一化を行い、これを熱処理し負極を得た。

【0036】この様にして得た正極と負極を、二次元多孔構造(海面状)を有するポリオレフィン系(ポリプロピレン、ポリエチレン又はこれらの重合体)の微多孔性フィルムからなるセパレーターを介して積層し、これを

巻回して極板群を構成し、有底円筒状ステンレス容器に挿入して容器の開口部を閉塞してAAサイズの定格容量500mAhのリチウム二次電池を組み立てた。

【0037】この電池には、それぞれ、前記表1及び表2に記載される実施例A～AA、従来例AとB及び比較例G、H、Lに記載の構成を有する電解液を注入した。

【0038】これらの電池を25℃の温度で0.2CmAの電流で、電解電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止後、同一電流で2.75Vになるまで放電し、10分間の休止後再び放電するという充放電サイクルを繰り返し、それぞれの電池の充放電特性を測定した。

【0039】図1は充放電反応が安定する10サイクル目の放電特性である。本発明品である実施例A～AAで示されるものは、従来品である従来例AとBを上回る特性を示し、本発明品は比較的大きな電流でも十分放電容量が大きいことが解る。尚、電解液の溶媒として高誘電率成分である環状エステルからなる第1溶媒の量が全溶媒中に体積比で30%である比較例Gの電解液を用いた電池及び60%である比較例HとLの電解液を用いた電池は図1に比較例G、H、Lと示される通り放電容量が小さかった。これは、比較例H、Lの如く第1溶媒の量が多い場合は電解液粘度が高くなり電池の内部抵抗が大きくなり、充放電時の分極が大きくなる為と思われる。一方、比較例Gの如く第1溶媒の量が少ない場合は電解液中の高誘電率成分が少なく、リチウム塩が十分に解離せず電解液の導電率が小さくなり電池の内部抵抗が大きくなり

十分な充放電反応が行われなかった為と思われる。

【0040】従って、少なくとも4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンからなる第1溶媒である環状エステルの合計量も全溶媒に対する体積比は35～55%であることが必要である。

【0041】更に、表1及び表2中の実施例H、比較例M、Nに記載の構成を有する電解液を用いたリチウム二次電池を作製し、前記と同様の充放電試験を行った。

【0042】図2はそれらの10サイクル目の放電特性である。本発明品である実施例Hで示されるものは、比較例M、Nで示されるものを上回る特性を示し、本発明品は、フッ素で置換されたプロピレンカーボネート構造を有する池の溶媒を用いたものより特に優れた充放電特性を示すことが解る。これは、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンがフッ素で置換されたプロピレンカーボネート構造を有する他の溶媒より電気化学的に安定な為と思われる。

【0043】更にこれら表1及び表2中の実施例A～AA、従来例A～D及び比較例E、F、Jの各電解液を用いた電池を、25℃の温度で0.2CmAの電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止後、-20℃の温度で0.2CmAの電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電した時の放電容量を25℃での放電容量と比較した結果を表4に示す。

【0044】

【表4】

15		16	
放電容量比 (%)		放電容量比 (%)	
実施例A	80	従来例A	56
実施例B	79	従来例B	62
実施例C	76	従来例C	60
実施例D	82	従来例D	43
実施例E	81	比較例E	34
実施例F	78	比較例F	21
実施例G	77	比較例J	44
実施例H	77		
実施例I	75		
実施例J	75		
実施例K	75		
実施例L	73		
実施例M	74		
実施例N	75		
実施例O	72		
実施例P	74		
実施例Q	75		
実施例R	73		
実施例S	73		
実施例T	75		
実施例U	73		
実施例V	72		
実施例W	72		
実施例X	70		
実施例Y	71		
実施例Z	70		
実施例AA	70		

【0045】表4からも明らかな如く、表1及び表2中の実施例A～AAの電解液を用いた本発明である実施例A～AAのものはその放電容量比が70%以上の値を示し、従来例A～Dを用いた従来電池であるA～Dの43～62%に比し、良好な低温特性が得られた。又、比較例E、F、Jを用いた比較例電池である比較例E、F、Jに於いてはメチルエチルカーボネート（MEC）が混合されていない場合（比較例E、F）、及びメチルエチルカーボネート（MEC）の量が第2溶媒中で10%の場合（比較J）はそれぞれ、21～34%及び44%と放電容量比は低く効果がなかった。

【0046】尚、上記実施例では、正極活物質としてLiCoO₂、負極活物質としてリチウムイオンを電気化

学的に吸蔵・放出できる炭素材料、電解液溶質としてLiPF₆を用いた例を示したが、それぞれ他のものを用いても同様の効果が得られる。

【0047】

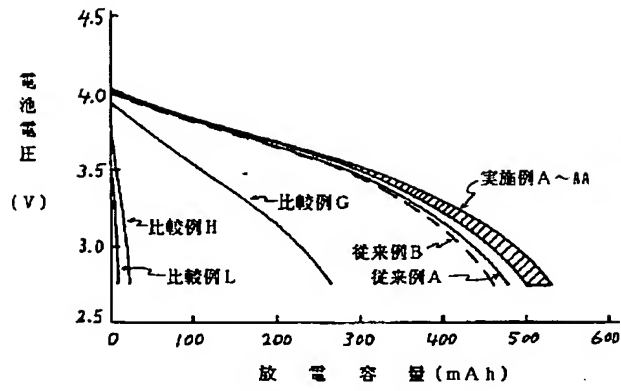
【発明の効果】以上の如く本発明によれば、電池特性に優れ、且つ、自己消化性のある安全性の高いリチウム二次電池を得ることができるとともに、低温での放電特性が優れる等の効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例と従来例と比較例の10サイクル目の放電特性図

【図2】 本発明の一実施例と比較例の10サイクル目の放電特性図

【図1】



【図2】

